

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaaliteknikan koulutusohjelma

2018

Mikko Jortikka

AMIINIABSORPTIO NAANTALIN ÖLJYNJALOSTAMOSSA

Mikko Jortikka

AMIINIABSORPTIO NAANTALIN ÖLJYNJALOSTAMOSSA

Opinnäytetyö on toteutettu Naantalın jalostamolle yhteistyössä Turun ammattikorkeakoulun kanssa. Opinnäytetyössä on selvitetty, miten amiinia voidaan parhaiten käyttää hyödyksi absorboitaessa epäpuhtauksia jalostamolla muodostuvasta polttokaasusta.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin koko amiinijärjestelmän, polttokaasupesureiden sekä amiiniregeneraattorin optimaalista toimintaa. Amiinin suodatustekniikkaa ja vaahtoavuutta tarkasteltiin, millä on vaikutuksia muun muassa amiinin kykyyn absorboida epäpuhtauksia puhdistettavista kaasuista. Lisäksi tutkittiin amiiniregenerointikolonnin ylimenojärjestelmää ja sen nestevirran laatua, jolla on vahvasti linjastoja ja laitteistoja korrodoiva vaikutus sekä jatkojalostusprosessia haittaava vaikutus.

Suodatusprosessi on nykyisellään vajavainen ja vaatisi tekniikan päivittämistä. Jalostamossa on käytössä vain mekaaninen suodatin, joka ei optimaalisessa suodatuksessa ole riittävä. Optimiolosuhteissa amiinin suodatusprosessi pitää sisällään kolmivaiheisen suodatuksen.

Amiinin mahdollista vaahtoamista olisi mahdollisuus ennaltaehkäistä vaahtoamisenestoainejärjestelmällä, jollaista ei Naantalın jalostamolla tällä hetkellä ole olemassa. Naantalın jalostamolla vaahtoavuutta on esiintynyt, joten tällaista järjestelmää tulisi harkita. Regeneraattorin huipun haitallisten yhdisteiden ja erityisesti ammoniumsuolojen pitoisuuteen pystytään vaikuttamaan positiivisesti muuttamalla regeneraattorin ylimenovirran ajoarvoja. Optimaalisen operoinnin kannalta myös regeneraattorin ylimenojärjestelmään on tarvetta tehdä muutoksia ja investointeja.

ASIASANAT:

amiini, absorptio, Neste Oyj, polttokaasu, regenerointi

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2018 | 38 pages

Mikko Jortikka

AMINE ABSORPTION IN NAANTALI OIL REFINERY

This thesis is implemented for the Naantali oil refinery in cooperation with Turku University of Applied Sciences. The objective was to determine the best way of exploiting amine when absorbing the impurities from the fuel gas used at the refinery.

In the experimental part the optimal performance of the entire amine system, the fuel gas absorbers and the amine regenerator were studied. The filtration technique and the foaming of the amine were studied, as these have effects on the ability of the amine to absorb impurities from the fuel gas to be purged. Furthermore, the reflux system of the amine regenerator and the quality of its fluid stream were studied, which can be harmful and highly corrosive to pipelines, equipment, and further processing.

The current filtration process is deficient and would require upgrading of the filtration technique. At the moment there is only a mechanical filter, which is not adequate in optimal filtration.

It could be possible to prevent foaming of the amine with an auxiliary system which the refinery does not have at the moment. Foaming has occurred at the refinery. Therefore, this kind of system should be considered. The content of harmful compounds such as the ammonium sulfide of the top of the regenerator can be reduced by changing the control parameters of the reflux system of the regenerator. In order to achieve optimal operation, changes and investments also in the reflux system of the regenerator are required.

KEYWORDS:

Amine, Absorption, Neste Oyj, Fuel Gas, Regeneration

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO	1
2 ÖLJYNJALOSTUSPROSESSI	2
2.1 Kaasujen ja nestekaasujen muodostuminen jalostusprosessissa	3
2.2 Kaasujen ja nestekaasujen hyödyntäminen ja pesu jalostusprosessissa	4
3 AINEENSIIRTO	6
3.1 Absorptio	6
3.2 Strippaus	8
3.3 Adsorptio	9
4 AMIINIT	11
4.1 Amiinin käyttö rikin poistossa	12
4.2 Naantalin jalostamossa käytettävä amiini	13
4.3 DEA:n optimiarvoja	13
5 AMIININ PUHDISTAMINEN	15
5.1 Flash-säiliö	15
5.2 Regenerointi	16
5.3 Amiinin suodatus	17
5.3.1 Regeneroidun amiinin suodatus	17
5.3.1.1 Mekaaninen suodatin	17
5.3.1.2 Aktiivihiiisuodatin	18
5.3.1.3 Jälkisuodatin	19
5.3.2 Likaisen amiinin suodatus	19
6 AMIININ HAITAT PROSESSISSA	21
6.1 Huonolaatuinen tuote	21
6.2 Amiinin vaahtoavuus	21
6.3 Kuumuutta kestävät suolat	23
6.4 Ammoniakki	23
6.5 Korroosio	24
7 KOKEELLINEN OSUUS	25
7.1 Amiinin vaahtoavuuden tutkiminen	26

7.2 Amiinin suodatusjärjestelmä Naantalin jalostamossa	26
7.3 Regeneraattorin huipun- ja pesupalautusvirran analysointi	26
7.4 Tutkimuksen toteuttaminen	27
7.5 Kerätty aineisto ja tulokset	27
8 TUTKIMUSTULOSTEN ANALYYSI JA PARANNUSEHDOTUKSET	33
8.1 Suodatinjärjestelmä	33
8.2 Vaahtoavuus	34
8.3 Regeneraattorin huippu- ja pesupalautus	35
9 LOPUKSI	37
LÄHTEET	39

KUVAT

Kuva 1. Öljynjalostusprosessi Naantalin jalostamossa	3
Kuva 2. Absorptiokolonni	7
Kuva 3. Strippauskolonni	8
Kuva 4. Kattilalämmönvaihdin	9
Kuva 5. Primaarinen, sekundaarinen ja tertiäärinenamiini	11
Kuva 6. Naantalin jalostamon flash-säiliö	15
Kuva 7. Regeneraattori, ylimenosäiliö ja huippu- ja pesupalautuslinja	24
Kuva 8. Normaali amiiniliuoksen väri	29
Kuva 9. Amiiniliuoksissa lievää korroosia	30
Kuva 10. Korrodoitunutta ja vaahtoavaa amiiniliuosta	30
Kuva 11. Vahvaa korroosiota ja vakavia ongelmia	31
Kuva 12. Amiiniliuoksessa hiilivetyjä	31
Kuva 13. Naantalin jalostamon amiinikierrosta otettuja amiininäytteitä	32

TAULUKOT

Taulukko 1. Tulostaulukko huippu- pesupalautusvirran analyysistä	28
Taulukko 2. Aiemmin analysoituja amiinin vaahtolukuja	29

1 JOHDANTO

Nesteellä on Suomessa kaksi jalostamoa, vaikkakin nykyään puhutaan yhden jalostamon kokonaisuudesta. Nesteellä on Suomessa viisi tuotantolinjaa, viidestä tuotantolinjasta neljä sijaitsee Porvoossa ja yksi Naantalissa. Naantalin jalostamossa tehtiin mittava remontti kesällä 2017, jonka tarkoituksena oli yhtenäistää Porvoon ja Naantalin jalostamot yhden jalostamon kokonaisuudeksi.

Tämä opinnäytetyö on laadittu Neste Oyj:n Naantalin jalostamoon. Opinnäytetyö käsittelee koko jalostamon amiinijärjestelmää ja ennen kaikkea amiinin regenerointia ja polttokaasupesureiden toimintaa. Opinnäytetyö on toteutettu Naantalin jalostamon reaaliaikaisessa prosessiolosuhteissa keväällä 2018. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia polttokaasupesureiden optimaalista toimintaa sekä amiinijärjestelmän mahdollisia haittavaikutuksia prosessille, sekä näiden vaikutusten ennaltaehkäisyä. Naantalin jalostamossa amiinijärjestelmä on osittain vajavainen ja sen eri osa-alueet ovat optimaalisen toiminnan kannalta riittämättömiä.

Työssä oli tarkoitus tutkia kolmea eri osa-aluetta: amiinin suodatusprosessia, amiinin vaahtoavuutta sekä amiinin regeneraattorin ylimenojärjestelmässä muodostuvia korrodoivia yhdisteitä ja prosessia heikentäviä tekijöitä. Amiinin suodatusprosessi on suodatuksen optimaalisen toiminnan kannalta riittämätöntä ja amiinin mahdollinen vaahtoaminen heikentää polttokaasun pesutulosta. Regeneraattorin ylimenossa esiintyvät yhdisteet aiheuttavat putkistojen ja laitteiden ennenaikaista korroosiota ja lisäävät huomattavasti kunnossapitokustannuksia.

Erityiskiitos vuoroni laboranteille Marko Lehdelle ja Ville Rämölle, jotka ovat analysoineet näytteitäni tehokkaasti ja ajankohtaan katsomatta.

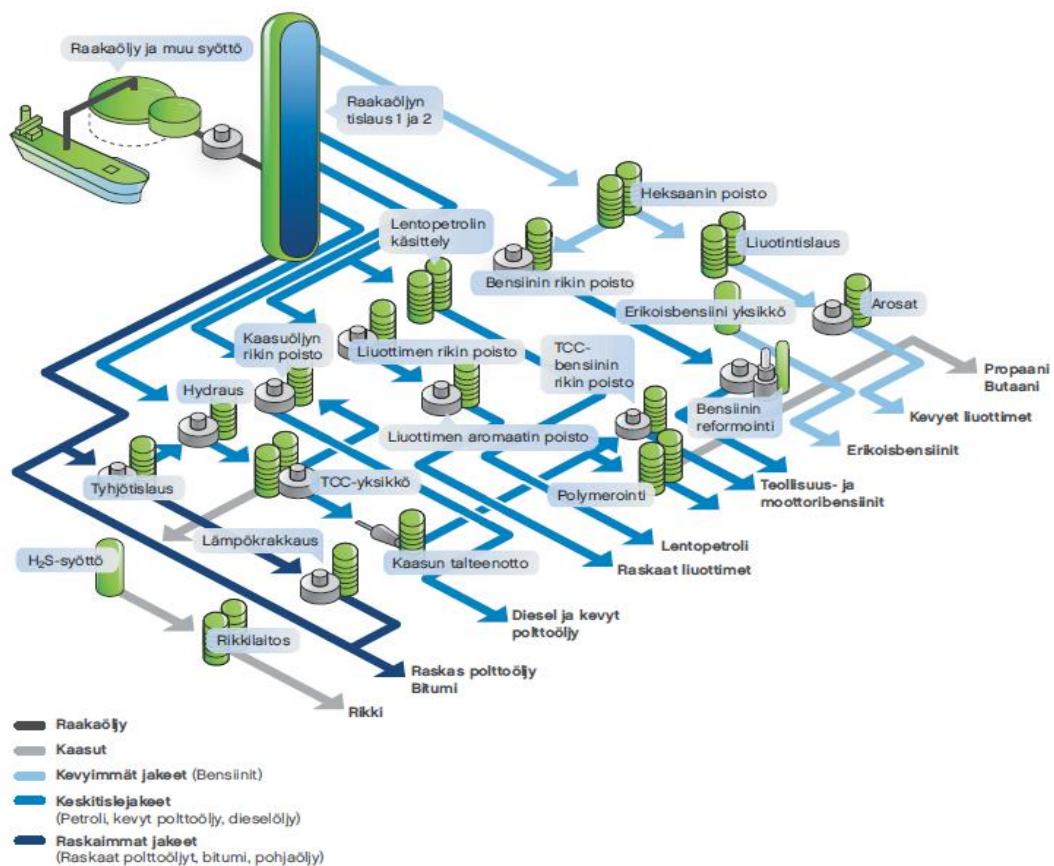
2 ÖLJYNJALOSTUSPROSESSI

Öljynjalostusprosessi lähtee liikkeelle raakaöljystä, joka koostuu pääasiassa erilaisista hiilivedyistä. Raakaöljynkoostumus vaihtelee riippuen raakaöljynporausalueista. Hiilivedytjen lisäksi raakaöljy sisältää myös muita sitoutuneita alkuaineita, kuten rikkiä, typpeä, happea ja metalleja. Raakaöljyn lisäksi Neste on vahvasti suuntautunut myös uusiutuvan energian lähteisiin, kuten elintarviketeollisuuden eläinrasvajätteeseen, kalanjalostusteollisuuden rasvajätteeseen, kasviöljytuotannon tähteisiin, tekniseen maissiöljyyn ja maisiöljypikeen. (Pihkala 2013, 235 & Neste 2018a, 1.)

Öljynjalostuksessa tavoitteena on erotella raakaöljyssä olevat hiilivedyt ominaisuuksiensa perusteella. Näitä eri raakaöljystä saatavia jakeita on useita erilaisia, joista päätuotteita ovat rikki, bitumi, raskas polttoöljy, kevyt polttoöljy, dieselöljy, bensiini ja kaasut. (Pihkala 2013, 235–237; Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 24.)

Öljynjalostus pitää sisällään monia erilaisia yksikköprosesseja, kuten tislaus, krakkaus, hydraus ja reformointi. Tislausmenetelmiäkin on monia erilaisia, esimerkiksi suoratislaus ja tyhjiötislaus. Myös krakkausmenetelmiä on monenlaisia, esimerkiksi vetykrakkaus ja leijukatalyyttinen krakkaus. Öljynjalostusprosessiin oleellisena osana kuuluvat myös puhdistusprosessit, kuten rikkivedyn talteenotto ja rikinpoisto. (Pihkala 2013, 238–239; Riistama, Laitinen ja Vuori 2005, 25.)

Alla kuvassa 1 on Naantalin jalostamon prosessi pääpiirteissään. Kuvassa olevat TCC-, hydraus-, polymerointi-, ja kaasujen talteenottoyksiköt ovat poistuneet käytöstä, Naantalissa tapahtuneen konfiguraatiorahenteen johdosta. Yksiköiden tilalle rakennettiin muutamia uusia yksiköitä, kuten esimerkiksi kaasujen talteenotto 2, KTO2. (Kortelainen 2017 & Kauppalehti 2017.)



Kuva 1. Öljynjalostusprosessi Naantalin jalostamossa (Neste 2018b, 1).

2.1 Kaasujen ja nestekaasujen muodostuminen jalostusprosessissa

Erilaisista yksikköprosesseista tislaukset on kaikkein oleellisin osa öljynjalostusta. Tislauksessa oleellista on raakaöljysyötön erottelu korkean lämmön ja matalan paineen avulla. Suoratislauksessa käytetyn raakaöljysyötön lämpötila on noin 350–380 °C. Tislauksereaktioissa oleellista on raakaöljysyötössä olevien kevyiden hiilivetykomponenttien kaasuuntuminen. Nämä syntyneet kaasut ohjataan joko jatkojalostettavaksi tai kaasujen talteenottoyksiköihin. (Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 26–27.)

Jatkojalostusyksiköistä muodostuneet kaasut ohjataan edelleen kaasujen talteenottoyksikköön, jolloin lopputulemana on lähes kaikkien kaasujen päätyminen lopulta kaasujen talteenottoyksikköön. Kaasujen tultua kaasujen talteenottoyksikköön on se käynyt läpi monta eri yksikköprosessia, mukaan lukien puhdistusprosesseja. Näistä puhdistusprosesseista tärkein on rikinpoisto. Rikki täytyy saada poistettua kaasuöljy- ja bensiinija-

keista, koska rikki on katalyyttimyrkky katalyyteille, jotka sijaitsevat jakeiden jatkojalostusyksiköissä. Lisäksi vähärikkisyys on ympäristövaatimus jalostamon polttokaasuissa ja tuotteissa. (Pihkala 2013, 238–245; Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 29.)

Rikinpoistoyksiköissä rikinpoisto tapahtuu korkeissa paineissa aina 15 baarista sataan baariin, ja 300–400 °C:n lämpötiloissa riippuen tisleiden ominaisuuksista. Rikinpoistoreaktiossa vety yhdistyy yksikön syötön kanssa, jolloin syöttöaineessa olevien rikkiyhdisteiden rikki pelkistyy vedyn kanssa muodostaen rikkivetyä. Reagoanut tuote etenee jatkojalostettavaksi. (Pihkala 2013, 245 & Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 33.)

Rikinpoistoyksiköistä tisleiden lisäksi muodostuu myös kaasujakeita. Näistä kaasuista, jotka sisältävät lähes kaiken rikinpoistoyksiköissä pelkistyneet rikkivety-yhdisteet ja muut rikkiyhdisteet, voidaan erotella useaksi eri kaasujakeeksi kuten, neste- ja polttokaasuiksi. Rikinpoistoyksiköiden lisäksi myös eri krakkausyksiköistä muodostuu kaasujakeita, jotka ohjataan myös kaasujen talteenottoyksikköön. (Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 33.)

Kaasujen laatu ja niiden ominaisuudet ovat tiedettävä hyvin, jotta voidaan tehokkaasti ja oikeaoppisesti puhdistaa ne jatkotarkoituksia varten. Jalostamo-olosuhteissa keskeisimmissä rooleissa ovat nestekaasut butaani, propaani ja niiden seokset sekä näitä kevyemmät polttokaasut, esimerkiksi vety, metaani ja etaani. (Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 26; Pihkala 2013, 248.)

2.2 Kaasujen ja nestekaasujen hyödyntäminen ja pesu jalostusprosessissa

Kaasujen talteenottoyksikössä tai jo sitä ennen erotellaan nestekaasu- ja polttokaasujakeet. Molemmat kaasut ovat tärkeässä roolissa jalostamotoiminnassa. Nestekaasut jatkojalostetaan ja niistä saadaan markkinoille, muun muassa metalli-, paperi-, lasi- ja ke-raamisen teollisuuden käyttöön, lämmitys- ja kuivauspolttoainetta sekä muoviteollisuudelle raaka-ainetta. Myös kotitalouksille saadaan lämmönlähteitä propaanin, butaanin ja niiden seosten muodossa, esimerkiksi kaasugrilleille. (Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 33–38; AGA 2018.)

Jatkossa Naantalin jalostamossa tuotetaan edelleen nestekaasua, mutta vain sen seosta, jolloin se ei ole loppukäyttöön valmista, vaan se jatkojalostetaan edelleen Porvoossa. Naantalissa kesällä 2017 tehdyn remontin puitteissa myös Naantalin lipeäpesu-yksikkö poistui käytöstä, joka mahdollisti nestekaasussa olevien merkaptaanien pesun,

joita ei pelkällä amiininpesulla saada nestekaasusta puhdistettua. Nestekaasusta eroteltu polttokaasu käytetään uunien polttokaasuna, jotta muuten hyödyttömät kaasuvirrat saadaan hyötykäyttöön. Polttokaasuille, kuten myös nestekaasuille, on todella tärkeää niiden rikittömyys. (Moulijn, Makkee & van Diepen 2001, 13; Taipaleenmäki 2016.)

Kaasujen ja nestekaasujen puhdistaminen on olennainen prosessointivaihe jalostamoissa. Pitkän prosessin kuljettuaan kaasujakeet sisältävät lähes kaiken jalostamossa aikaisemmin poistetun rikin sekä rikkivedyn muodossa että muina rikkiyhdisteinä, kuten merkaptaanina. Kuten muillekin jalostamoille, myös Naantalin jalostamolle on määrätty tarkat päästörajat eri yhdisteille. Muun muassa uuneilla käytetyn polttokaasun rikkipäästöt ovat tarkasti kontrolloituja, jolloin kaasujen huolellinen ja tehokas puhdistaminen on todella tärkeää. (Pihkala 2013, 243 – 244; Moulijn, Makkee & van Diepen 2001, 78.)

Naantalin jalostamolla on käytössä Länsi-Suomen ympäristölupaviraston myöntämä ympäristölupa, joka pitää sisällään Nesteeltä vaaditut ympäristöselvitykset ja päästörajat. Lupa ei ole yleisessä jakelussa, mutta siihen peilaten on pyritty optimoimaan ja puhdistamaan muun muassa jalostamossa käytetty polttokaasu. Tämän työn puitteissa ei itse ympäristövaatimuksiin perehdytä tarkemmin. (Manninen, H-M. 5.2.2018.)

3 AINEENSIIRTO

Aineensiirto on jalostusteknologiassa hyvin yleinen yksikköprosessi. Aineensiirto koostuu monesta eri prosessista, joihin aikaisemmin mainittu tislaukku kuuluu. Aineensiirtoprosessissa on kyse aineiden siirtymisestä toisesta faasista toiseen, esimerkiksi kaasufaasista nestefaasiin tai nestefaasista nestefaasiin. Tislauksen lisäksi aineensiirtoprosesseja ovat muun muassa absorptio, adsorptio, ioninvaihto ja uutto. (Pihkala 2013, 128.)

Aineensiirtoa voi tapahtua aina, kun kaksi eri faasia ovat kosketuksissa toistensa kanssa. Aineensiirto tapahtuu diffuusion eli konsentraatioeron vaikutuksesta tai ulkoisen voiman, kuten lämpötilaeron, paine-eron tai virtauksen vaikutuksesta. Myös diffuusion ja ulkoisten tekijöiden yhteisvaikutusta käytetään teknologiassa hyväksi. (Pihkala 2013, 128.)

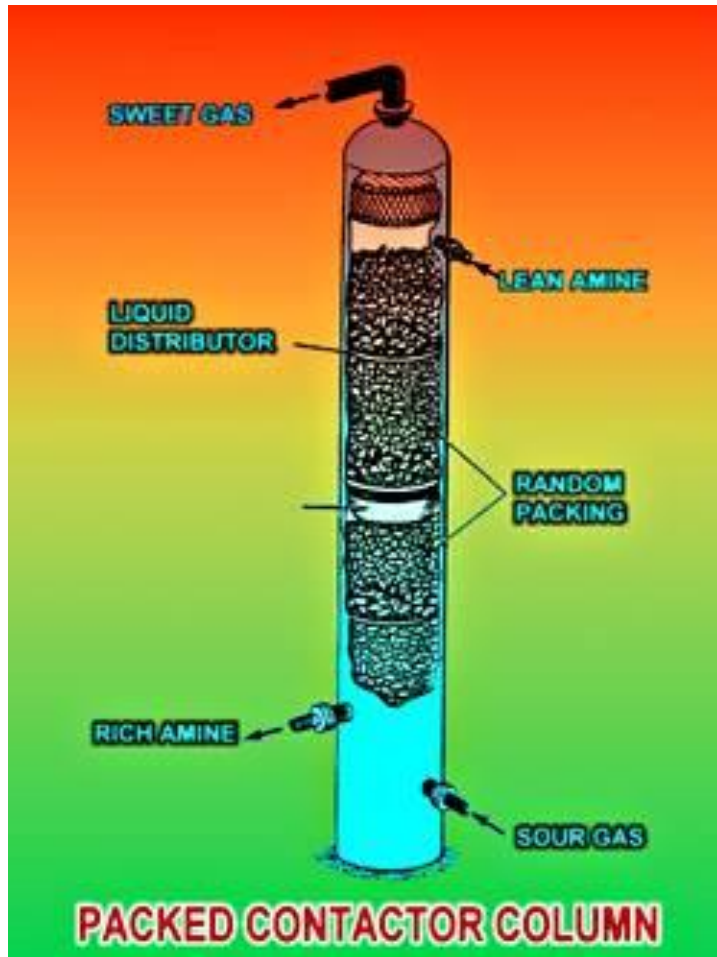
Diffuusioreaktio perustuu konsentraatiogradienttiin. Useissa jalostamossa käytetyissä prosesseissa tätä konsentraatioiden tasoittumiseen perustuvaa menetelmää autetaan ulkoisilla voimilla, kuten paine-erolla. Diffuusiossa korkeamman konsentraation omaavien ainesosien liikettä tapahtuu matalamman konsentraation omaaviin ainesosiin. (Jokilaakso 1987, 144.)

3.1 Absorptio

Nestekaasujen ja polttokaasujen pesu jalostamolla perustuu absorptioon. Absorptio on prosessi, jossa ainesosat siirtyvät kaasufaasista nestefaasiin. Absorptioprosessi voi usein olla hidas, jolloin sen vaikutus perustuu paljon olosuhteisiin, aineominaisuuksiin ja rajapintoihin. Absorptioprosessissa on tärkeää oikeanlaisen pesunesteen valitseminen, jolloin absorptiosta saadaan halutunlainen ja tehokas. (Pihkala 2013, 135; Ruthven 1997, 1.)

Teknisesti absorptioprosessissa kaasufaasi ja nestefaasi saatetaan kosketuksiin keskenään. Jalostamolla käytössä on niin sanottuja absorptiokolonneja, joissa kaasufaasi ohjataan sisään kolonnin alaosasta ja nestefaasi kolonnin yläosasta. Kuvassa 2 on esimerkki absorptiokolonnista, jossa muutaman välipohjan päällä on sijoitettuna täytekappaleita. Useimmiten absorptiokolonnit ovat juuri täytekappalekolonneja, jossa kolonni on täytetty erilaisilla täytekappaleilla haluttujen ominaisuuksien mukaan. Näin eri faasit saadaan ajettua vastavirtaan, jolloin rajapinta faasien kosketukselle on mahdollisimman

suuri ja täten absorptio mahdollisimman tehokas. Pääsääntöisesti absorptiota tehostaa myös kaasun tai nesteen lämpötilan laskeminen. Absorptioreaktiota voidaan nopeuttaa myös painetta nostamalla ja kaasun ja nesteen konsentraatioeroa lisäämällä. (Pihkala 2013, 134 – 137; Ruthven 1997, 2; Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 3 – 4.)



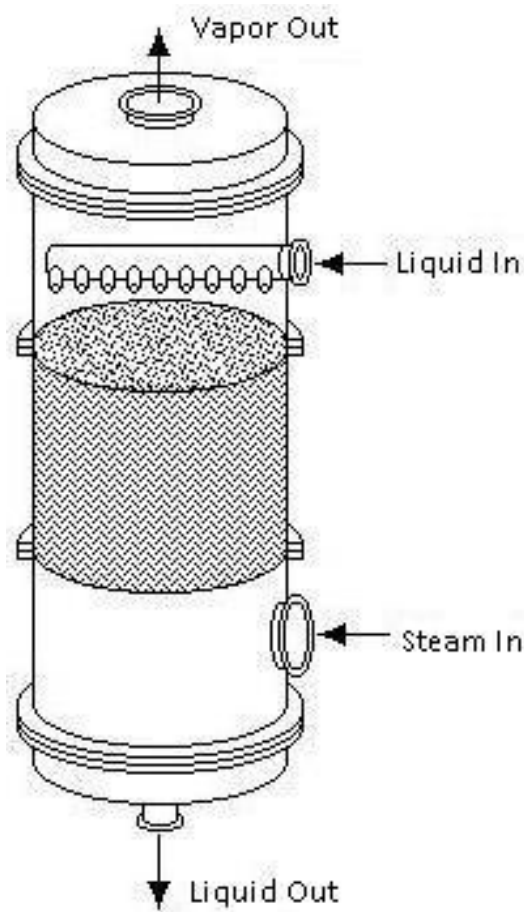
Kuva 2. Absorptiokolonni (Science Park 2016).

Absorptio ei aina tapahdu täydellisesti ja absorptioprosessissa absorption lisäksi tapahtuu myös eri yksikköprosesseja kuten esimerkiksi kemiallinen reaktio. Myös selektiivinen absorptio on mahdollinen, joka onkin käytössä myös jalostamossa. Selektiivisessä absorptiossa kaasuseoksesta absorboituu vain tietty, haluttu osa kaasusta. (Pihkala 2013, 136.)

3.2 Strippaus

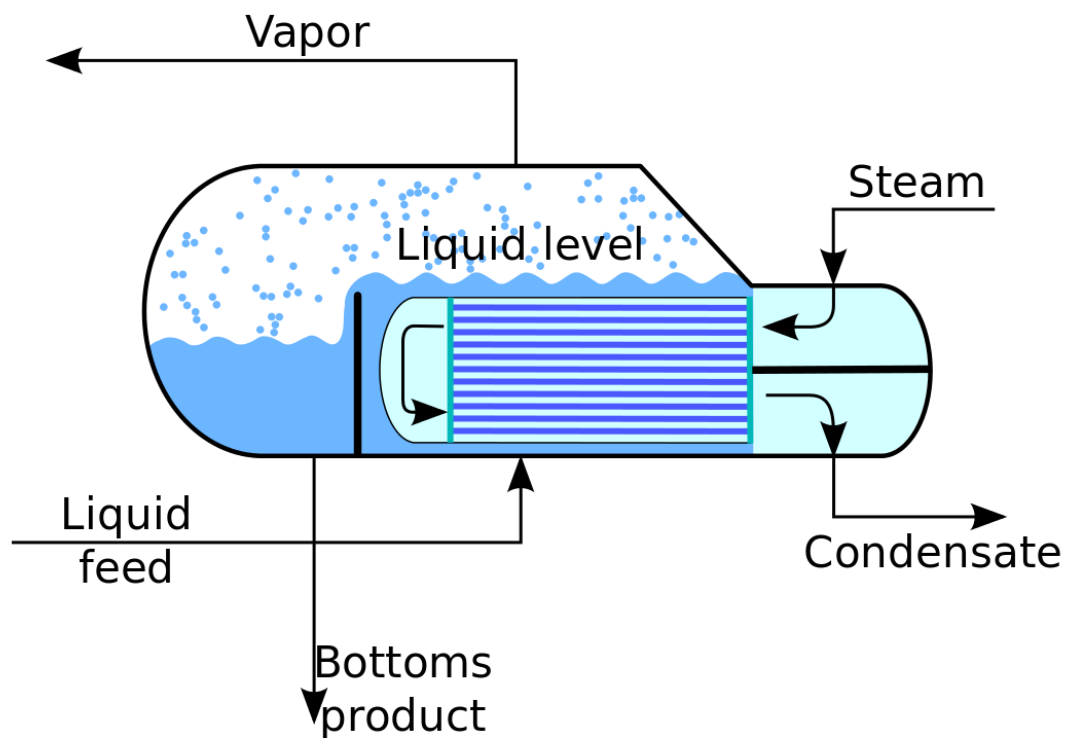
Toinen polttokaasupesuprosessissa vahvasti läsnä oleva prosessi on strippaus. Polttoaasujen pesuvaiheessa absorboitunut pesuneste, amiini regeneroidaan eli puhdistetaan uudelleen käyttöä varten. Pesuneste regeneroidaan strippaamalla siitä epäpuhtaudet pois. Menetelmää voidaan kutsua myös desorptioksi, joka on absorptiolle päinvastainen reaktio, jossa jokin ainesosa siirtyy nesteestä kaasuun. (Pihkala 2013, 135; Riis-tama, Laitinen & Vuori 2005, 33; Technology centre Mongstad 2018.)

Strippaus voi tapahtua joko suoralla strippauksella kolonniin tai niin kutsutun pohjakiehuttimen kautta. Suorastrippaus tapahtuu usein niin sanotulla kiinteällä höyryllä suoraan kolonniin, kuten kuvassa 3 on esitetty. Kiinteällä höyryllä tarkoitetaan tällaisessa tapauksessa sitä, että höyry ajetaan suoraan strippauskolonniin ja sen avulla saadaan kolonnissa olevasta nesteestä stripattua keveimpiä molekyylejä kaasufaasiin. (Pihkala 2013, 128–129; Moulijn, Makkee & van Diepen 2001, 29 – 30.)



Kuva 3. Strippauskolonni (Visual Encyclopedia of Chemical Engineering 2018).

Kiehumus voi tapahtua myös pohjankiehuttimen välityksellä, jollainen on käytössä myös Naantalin jalostamon regenerointikolonissa. Tällaisessa prosessissa höyry ei mene suoraan kolonniin, vaan pohjakiehuttimeen, jossa osa rikkivedyn strippautumisesta tapahtuu. Pohjakiehuttimena toimii kattilalämmönvaihdin, jonka vaippapuolella kulkee regenerointikolonin regeneroitava neste eli amiini ja tuubipuolella höyry (kuva 4). (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 21–24.)



Kuva 4. Kattilalämmönvaihdin (Chemical Engineering Site 2016).

3.3 Adsorptio

Kolmas oleellinen aineensiirtoprosessi, joka on läsnä polttokaasunpesuprosessissa, on adsorptio. Adsorptio eli esimerkiksi aktiivihiilen käyttö on läsnä amiinin puhdistusvaiheessa, ja ennen kaikkea sen regenerointivaiheessa. Adsorptio perustuu jonkun kiinteän aineen kykyyn ottaa pinnalleen molekyylejä nesteestä tai kaasusta. Näitä kiinteitä aineita kutsutaan usein adsorbenteiksi ja siihen kiinnittyviä aineita adsorbaateiksi. Adsorptiossa kiinteän aineen pinnalla olevilla molekyyleillä ja atomeilla on kyky kiinnittää itseensä vieraita molekyylejä. (Pihkala 2013, 139; Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

Adsorptiota on karkeasti kolmea eri tyyppiä: fysikaalinen, kemiallinen ja selektiivinen adsorptio. Fysikaalisessa adsorptiossa eli fysisorptiossa kaasussa tai nesteessä olevat molekyylit kiinnittyvät adsorboivan aineen pintaan molekyylien välisten voimien vaikutuksesta. Fysisorptiossa molekyylien väliset voimat ovat heikkoja voimia. (Pihkala 2013, 139.)

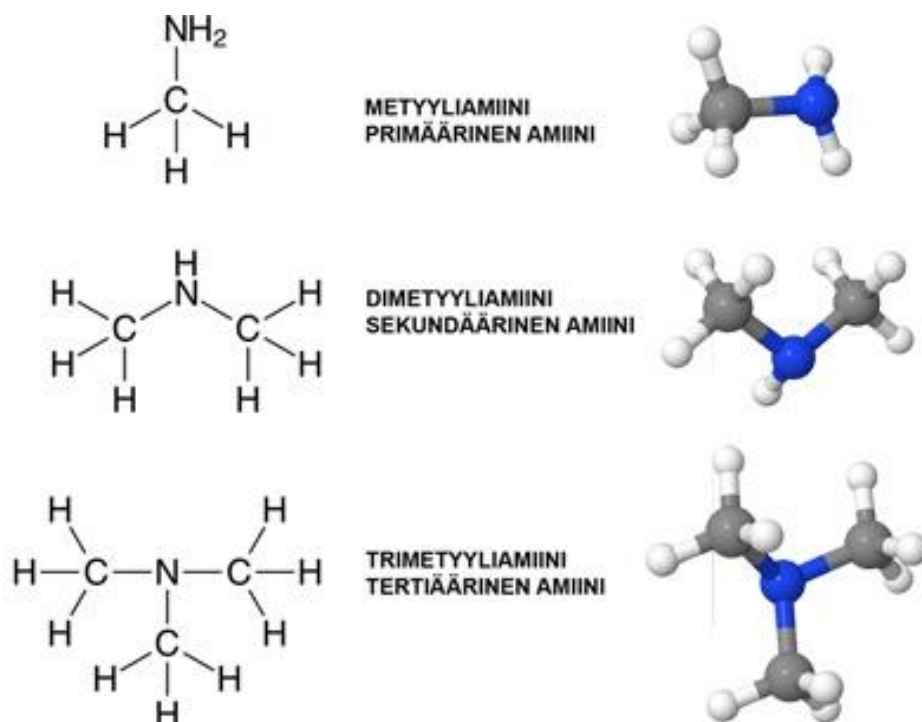
Kemiallisessa adsorptiossa eli kemisorptiossa adsorbaatit ovat sitoutuneet adsorboivaan aineeseen kemiallisesti. Tällaisten molekyylien välinen sidos on vahva kemiallinen sidos. Kemiallisessa adsorptiossa adsorbentin pintaan voi kiinnittyä vain yksi kerros vieraita molekyylejä. Sen kerroksen pintaan on kuitenkin mahdollista kiinnittyä useampia kerroksia fysisorption avulla. (Pihkala 2013, 139.)

Selektiivisessä adsorptiossa aineita voidaan erottaa niiden adsorboitumiskyvyn perusteella. Tällaisissa tapauksissa adsorboivalla aineella on tärkeä rooli prosessissa, koska sillä on taipumus adsorboida vain tiettyjä molekyylejä ja atomeita. (Pihkala 2013, 139.)

Erilaisia adsorbentteja voivat olla esimerkiksi aktiivihili, piimaa, silikageeli, aktivoidut alumiinioksidit ja molekyyliseulat. Muun muassa aktiivihili on jalostamo-olosuhteissa paljon käytetty adsorbentti. (Pihkala 2013, 139; Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

4 AMIINIT

Amiinit ovat orgaanisia typpiyhdisteitä, jotka ovat ammoniakkin johdannaisia. Ammoniakki on kaasu, jonka kemiallinen kaava on NH_3 . Ammoniakissa kolme vetyatomia on yhdistyneenä typpiin. Kun joku ammoniakkin vetyatomista korvataan orgaanisella yhdisteellä, muodostuu amiini. Amiinit voivat olla primaarisia, sekundaarisia tai tertiäärisiä. Amiinin luokitus riippuu siitä, kuinka monta vetyatomia ammoniakista on korvattu orgaanisella ryhmällä. Amiini luokitellaan primaariseksi, kun yksi vetyatomi on korvattu orgaanisella ryhmällä, sekundaariseksi kun kaksi vetyatomia on korvattu kahdella orgaanisella ryhmällä, ja tertiääriseksi kun kaikki vetyatomit on korvattu orgaanisilla ryhmillä. Kuvassa 5 on kolme yleistä amiinia: metyyliamiini, dimetyyliamiini ja trimetyyliamiini kuvattuna rakennekaavoina. (Mortimer 2000, 329–330.)



Kuva 5. Primaarinen, sekundaarinen ja tertiääriamiini (Peda 2018).

Amiinit ovat vesiliukoisia yhdisteitä ja ammoniakkin tapaan emäksisiä. Amiinien emäksisyys johtuu sen typpiin vapaasta elektrodiparista, johon muun muassa vetyatomien on helppo yhdistyä. (Mortimer. 2000, 330.)

4.1 Amiinin käyttö rikin poistossa

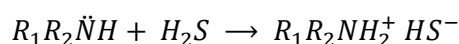
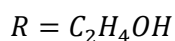
Amiinia voidaan käyttää useisiin eri tarkoituksiin ja yksi tärkeä öljynjalostuksessakin käytössä oleva käyttökohde on kaasujen puhdistus. Kaasuja puhdistettaessa on tärkeää, että puhdistusaineena käytetty kemikaali on sekä teholtaan mahdollisimman hyvä että ominaisuuksiltaan sellainen, että se ei vaurioita materiaaleja ja välineitä. Eri amiiniyhdisteitä on paljonkin mutta jalostamoilla ja muualla kaasujenpuhdistusteollisuudessa amiiniyhdisteet ovat tarkoin määriteltäviä. (Moulijn, Makkee & van Diepen 2001, 78.)

Kuten aiemmin todettu, jalostamon kaasunpuhdistus perustuu aineensiirtoon ja absorptioon. Prosessi toteutetaan neste- tai kaasuabsorptiona, jossa likainen kaasu kohtaa nesteen eli amiinin ja puhdistuu halutuista epäpuhtauksista. Eri amiiniyhdisteet, joita prosesseissa käytetään, ovat tavallisimmin monoetanoliamiini MEA, dietanoliamiini DEA, diglykooliamiini DGA, metyyldietanoliamiini MDEA ja di-isopropyyliamiini DIPA. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 9-13.)

Kaikille amiinityypeille on omat ominaisuutensa, jolloin juuri validin yhdisteen valitseminen on tärkeää. Joissain tapauksissa putkistomateriaalit ja ympäristö voivat olla sellaiset, että vain tietyntyyppiset amiiniyhdisteet sopivat kyseisen jalostamon käyttöön. Itse prosessilla on myös suuri merkitys sopivan amiiniyhdisteen valintaan. Osalla yhdisteistä on kyky absorboida esimerkiksi paremmin hiilidioksidia CO₂ kuin rikkivetyä H₂S. Jotkut yhdisteet ovat myös huomattavasti haitallisempia jalostamomateriaaleille kuin toiset. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 9–13.)

Absorboitaessa kaasuja ja regeneroitaessa amiinia muodostuu jatkojalostusprosesseille myös haitallisia ja ei haluttuja yhdisteitä sekä reaktioita. Näiltä ei voida välttää käytettäessä amiiniyhdisteitä. Näistä yhdisteistä ja niiden prosessoinneista hieman lisää luvussa 6, sekä käytännön osuudessa. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 29–41.)

Amiinin pesuteho perustuu sen vapaaseen elektrodipariin, johon rikkivety-yhdisteen on mahdollista kiinnittyä. Reaktiossa rikkivety kiinnittyy amiiniyhdisteen vapaaseen elektrodipariin muodostaen positiivisesti varautuneen amiiniyhdisteen ja vetysulfidin. Alla reaktioyhtälö reaktiosta, jossa tuplapisteet osoittavat vapaata elektrodiparia. R on etanoli ryhmä, jotka ovat kiinnittyneenä amiiniin.



Kuten rikkivety myös hiilidioksidi CO_2 sitoutuu hyvin amiiniin. Rikkivetyä puhdistettaessa on otettava huomioon, että hiilidioksidi pyrkii absorboitumaan ennen rikkivetyä, jolloin pesutulos voi olla huono. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 6-10.)

4.2 Naantalin jalostamossa käytettävä amiini

Naantalin jalostamon kaikissa kaasupesureissa on käytössä dietanoliamiini eli DEA. DEA on yleisin amiiniyhdiste puhuttaessa kaasun puhdistusoperaatioissa käytettävissä olevista amiiniyhdisteistä. DEA on sekundaarinen amiini ja se on hiukan vähemmän reaktiivinen kuin primaarinen monoetanoliamiini MEA. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 10–11.)

DEA on yleisimmin käytössä juuri sen ominaisuuksiensa ansiosta. Se ei ole tehokkain yhdiste puhdistukseen, mutta se on laitteistojen ja putkistojen kannalta kaikkein ystävällisin, eli sen syövyttävyyys ei ole yhtä suurta kuin esimerkiksi MEA:n. Lisäksi DEA on kustannuksiltaan edullisempi kuin moni muu amiiniyhdiste. Yksi DEA:n vahvuus on myös sen kyky olla altistumatta kaasuissa esiintyville hiiliyhdisteille (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 8-11.)

DEA sisältää kaksi orgaanista ryhmää, kuten edellisen luvun reaktioyhtälössä on kuvattuna. Orgaanisten ryhmien määrä ei vaikuta valtavasti yhdisteen absorptiokykyyn, mutta sitäkin enemmän sen muihin ominaisuuksiin, kuten syövyttävyyteen. Jokaiselle amiiniyhdisteelle on omat optimiarvonsa. DEA:n optimiarvot ovat tutkitusti hyvät juuri rikkivedyn käsittelyyn. Normaalisti pesureilla käytettävän DEA:n väkevyys on 25–30 painoprosenttia. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 6-11.)

4.3 DEA:n optimiarvoja

Amiinikierron ja järjestelmän optimiarvot riippuvat paljon puhdistettavan kaasun laadusta, sekä muista prosessimuuttujista, kuten esimerkiksi jalostamon pesurien määrästä, amiinikierron tilavuudesta, prosessivirroista yms. Optimitalanteessa pesureille menevän amiinin lämpötilan tulisi olla 6-8 astetta sisään tulevaa kaasua lämpimämpää. Amiinin ja kaasun optimilämpötilaero vaikuttaa merkittävästi muun muassa amiinin vaahoutuvuuteen. Puhtaan amiinin lämpötilan tulisi olla alle 57 astetta. Tätä korkeampi lämpötila vaikuttaa merkittävästi amiinin kykyyn absorboida rikkivetyä. Vastaavasti amiini ei

saisi olla alle 25-asteista, koska sen viskositeetti muuttuu huomattavasti mitä kylmempää se on, ja se vaikuttaa edelleen sen absorbointikykyyn. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 18 & 328.)

Kuten edellisessä luvussa todettu, amiinin optimiväkevyys on 25–30 painoprosenttia. Amiinin virtausmäärät ovat verrannollisia amiinin vahvuuteen ja amiinisysteemin tilavuuteen, jolloin virtausmäärä on optimoitava jalostamokohtaisesti verraten koko kiertoa ja amiinin väkevyyttä. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 328.)

5 AMIININ PUHDISTAMINEN

Tässä kappaleessa käydään läpi amiinin puhdistusprosessia. Jalostamon amiinijärjestelmässä on käytössä likaisen amiinin varastosäiliö eli flash-säiliö. Flash-säiliön lisäksi amiinin puhdistusprosessiin kuuluvat amiinin regenerointikolonni sekä amiinin suodatus.

5.1 Flash-säiliö

Amiinin regenerointiprosessi alkaa flash-säiliöstä. Ennen amiinin regenerointia strippaamalla, menevät kaikki jalostamon likaiset amiinit flash-säiliöön. Flash-säiliössä amiiniin mahdollisesti absorboituneet hiilivetykomponentit saadaan vielä eroteltua ennen amiinin varsinaista regenerointia. Hiilivedyt on hyvä saada eroteltua ennen regenerointia mahdollisimman hyvin, sillä ne aiheuttavat amiiniyhdisteiden kuohuntaa. Flash-säiliön toiminta perustuu säiliön matalaan paineeseen ja amiinin mahdollisimman pitkään viipymäaikaan säiliössä, jolloin hiilivedyt saadaan eroteltua amiinista. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 19.)



Kuva 6. Naantalin jalostamon flash-säiliö

5.2 Regenerointi

Väkevöity amiini on jalostamossa jatkuvassa kierrossa, jolloin epäpuhtauksilla rikastettu amiini täytyy puhdistaa eli regeneroida. Amiinin puhdistus tapahtuu niin flash-säiliössä, regeneraattorissa kuin suodattimillakin. Amiinin varsinainen regenerointi tapahtuu sekä regenerointikolonissa että sen pohjakiehuttimissa. Regeneroinnin tarkoituksena on poistaa likaisesta amiinista mahdollisimman hyvin kaikki rikkivety-yhdisteet ja hiilidioksidit. Valtaosa regeneroinnista tulisi tapahtua itse regenerointikolonissa, mutta paljon regeneroitumista tapahtuu jo pohjakiehuttimissa. Jos huomattava osa regeneroinnista tapahtuu pohjakiehuttimissa, eli pohjakiehuttimien rikkivety pitoisuus kasvaa, on vaarana liiallinen korroosio sekä ennenaikaiset tuubivauriot. Runsas rikkivety määrä pohjakiehuttimissa altistaa kiehuttimien tuubit ja muut pinnat ennenaikaiselle korroosiolle. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 23–24.)

Regenerointikolonin huipun lämpötila on keskeisessä asemassa optimoitaessa regenerointikolonin toimintaa. Kolonin huipun lämpötila korreloi suoraan pohjakiehuttimen energiatarvetta. Pohjakiehuttimen pääsääntöisenä lämmönlähteenä toimii yleensä höyry tai kuuma öljy. Pohjakiehuttimen lämpötila säädetäänkin yleensä optimoidulle tasolle, koska pohjakiehuttimen lämpötila ei vaikuta niin paljon kaasun tuotantoon. Vastaavasti amiiniyhdisteen konsentraatio ja pohjakiehuttimen paine vaikuttavat merkittävästi amiiniyhdisteiden kiehumispisteeseen ja täten regenerointitulokseen. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 23–24.)

Regenerointi tapahtuu hieman poikkeavasti verrattuna normaaliin pohjakiehutuskoloniin. Regeneraattorin pohjakiehutin voi olla levylämmönvaihdytinen, mutta usein käytössä on kuvan 4 (luvussa 3.2) mukainen kattilalämmönvaihdiin. Regenerointiprosessissa pohjakiehuttimessa tuubipuolella virtaa usein höyry. Vaippapuolella virtaa regeneroitava amiini, josta kuumentuessa irtaantuu stripattava kaasu, joka jatkaa matkaansa edelleen takaisin regenerointikoloniin. Tämä kiehuttimessa tuotettu kaasu kohtaa kolonissa regeneroitavan amiinin, stripaten siitä edelleen halutut rikkivety-yhdisteet. Pohjakiehuttimessa amiinivirta, josta epäpuhtaudet on poistettu jatkaa matkaansa myös takaisin koloniin. Regenerointikoloni pitää sisällään niin sanotun varasto-osan, johon regeneroitu amiini kerätään ja pumpataan edelleen takaisin kierto. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 3-4.)

Pohjakiehuttimelle asetettu lämpötila on optimoitu usein 99–100 asteen välille, kuitenkin niin, että regeneraattorin huipun lämpötila saadaan halutulle alueelle. Myös huipulle palautettavan takaisinvirran suuruus vaikuttaa huipun lämpötilaan. Pohjakiehuttimen lämpötila ei saisi kuitenkaan ylittää 117 astetta, jolloin amiiniyhdisteen pilaantumisen riski kasvaa. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 24.)

5.3 Amiinin suodatus

Suodatus on myös todella tärkeä prosessivaihe jalostamoiden amiiniprosessissa. Huono tai riittämätön amiinin suodatus voi aiheuttaa prosessille ja prosessilaitteille huomattavaa vahinkoa. Jalostamon suodatusprosessissa on läsnä yksikköoperaatiota, kuten mekaaninen suodatus sekä aineensiirtotekniikoita, kuten adsorptio. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179; Pihkala 2013, 50.)

Muun muassa laitteiston ja putkistojen korroosio, amiinin vaahtoutuvuus, laitteiston ja putkiston likaantuvuus, huonontunut pesutulos, kuumuutta kestävien suolojen pääsy järjestelmään ja amiinin hajoaminen ovat mahdollisia haittavaikutuksia huonosta tai puutteellisesta suodatuksesta. Amiini on mahdollista suodattaa niin regeneroidusta kuin likaisestakin kierrosta. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 177–178.)

5.3.1 Regeneroidun amiinin suodatus

Optimitilanteessa regeneroidun amiinin suodatinprosessi sisältää kolme eri suodatusvaihetta. Nämä kolme suodatinvaihetta ovat mekaaninen-, aktiivihili- sekä jälkisuodatus. Mitään näistä kolmesta vaiheesta ei tulisi korvata tai ohittaa, sillä kaikki ovat tarpeellisia amiinin suodatusprosessissa. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 178–179.)

5.3.1.1 Mekaaninen suodatin

Mekaaninen suodatus on mahdollista toteuttaa koko amiinivirrälle tai vain osalle. Suositeltavaa olisi koko regeneroidun virran suodattaminen, mikäli pesukolonnit ovat täytekappalekolonneja. Jos kokonaisvirtaa ei ole mahdollista suodattaa, suodatetaan koko amiinivirrasta noin 10 %:n osuus mekaanisesti. Esimerkiksi Porvoossa kokonaisvirta-

suodattaminen vaatisi todella mittavat rakenteelliset muutokset sekä kohtuuttoman suuren suodatinjärjestelmän, joten sellaisen rakentaminen Porvoon jalostamolle on käytännössä mahdotonta (Ahvenlampi, J. 12.6.2018). (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 178–179.)

Mekaanisen suodattimen tarkoituksena on poistaa amiiniliuoksesta rautasulfidia ja muita kiinteitä partikkeleita. Mekaaninen suodatin on amiinin suodatuksessa yleensä panostyylinen suodin. Panostyyllisessä suotimessa itse suodin voi olla materiaaliltaan esimerkiksi puuvillaa, poimuista selluloosaa, polypropeenaa tai lasikuitua. Testien perusteella paras materiaali amiinin suodatukseseen on poimuinen selluloosa, poimuinen polypropeeni tai lasikuitu. Tärkeintä materiaalin valinnassa on sen kyky toimia amiiniliuoksen kanssa, eikä edesauttaa sen vaahtoamista. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

Mekaanisessa suotimessa amiiniliuos johdetaan suodinelementin läpi, jolloin suodinelementin pinnalle syntyy kiintoainekerros. Kiintoainekerrosta voidaan kutsua myös kakuksi. Kakku itsessään toimii myös suotimena, jolloin sen pinnalle kerrostuu lisää kiintoaineita. Kakun kasvaessa suodatin suodattaa myös hienompia kiintoaineita, mitä sen seulakoon perusteella pitäisi. (Pihkala 2013, 57; Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

Amiinia suodatettaessa paras vaihtoehto mekaanisen suodattimen systeemille on kertakäyttöinen panossuodatin. Myös automaatioituja suodattimia on käytössä mutta niiden käytettävyyttä ei todella likaisten virtojen, kuten amiiniliuosten suodatuksessa ole suositeltavaa. Niin kertakäyttöisissä kuin automaatioituissa suodattimissa, suodattimien likaisuutta seurataan paine-erolla, jonka perusteella suodattimia vaihdetaan tai puhdistetaan. Myös muita tekniikoita on testattu suodatettaessa amiiniliuosta, kuten esimerkiksi linkousta mutta näiden tekniikoiden on todettu olevan suodatustehokkuudeltaan ja kunnossapidoltaan huomattavasti huonompia ja haastavampia. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

5.3.1.2 Aktiivihiihisiuodatin

Mekaanisen suodatuksen jälkeen osavirta, noin 10 % koko amiinivirrasta, ohjataan aktiivihiihisiuodattimelle. Mikäli kokonaisvirtaa ei ole pystytty suodattamaan mekaanisesti, ohjataan sama osavirta aktiivihiihisiuotimelle kuin mekaaniselle suodattimelle on johdettu. Aktiivihiihisiuodattimella poistetaan amiiniliuoksesta amiinin hajoamistuotteita, hiilivetyjä

ja mahdollisia pinta-aktiivisia epäpuhtauksia. Aktiivihiihisiuodatin ei ole nimestään huolimatta varsinainen suodatin, vaan sen toiminta perustuu aineensiirtoon ja adsorptioon. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 178–179.)

Aktiivihiihien vaihtoväli on yleensä 6 kuukaudesta 12 kuukauteen, ja sen raekoko on 1–4 millimetriä. Aktiivihiihien vaihtoväli riippuu paljon amiiniliuoksen epäpuhtauksien pitoisuuksista. Aktiivihiihien toimintakykyä havainnoidaan visuaalisesti sekä vaahtoamisella. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 180.)

5.3.1.3 Jälkisuodatin

Jälkisuodattimelle ohjataan sama virta kuin aktiivihiihisiuodattimen läpi on ohjattu. Jälkisuodatin on suodatusprosessin kolmas ja viimeinen vaihe, jossa aktiivihiihisiuodattimen suodos suodatetaan vielä mahdollisista aktiivihiihisiuodattimesta irronneista hiilipartikkeleista. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 179.)

5.3.2 Likaisen amiinin suodatus

Joskus Prosessilaitteet ja virrat vaativat myös likaisen amiinin suodatusta. Varsinkin jos regenerointikolonni on täytekappalekolonni, on se nopeammin altis likaantumiselle, ja tällöin likaisen eli regeneroitavan amiinin suodatus on suositeltavaa. Myös regeneraattorin pohjakiehuttimen malli vaikuttaa regeneroitavan amiinin suodatettavuuteen. Jos pohjakiehutin on levylämmönvaihdin normaalisti käytetyn kattilalämmönvaihtimen sijaan, on regeneroitavan amiinin suodattaminen tarpeen. Tämän mallisissa lämmönvaihtimissa, mahdollinen kontaminoituminen regeneroidun ja regeneroitavan amiinin välillä on huomattavan paljon mahdollisempaa kuin perinteisissä lämmönvaihtimissa. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 181.)

Suurin huoli regeneroimattomassa amiinissa on sen sisältämän rauta(II)sulfidin FeS :n hajoaminen liukoiseen olomuotoon regeneraattoriin. Tämä rauta(II)sulfidi reagoiessaan regeneraattorissa rikkivedyn kanssa voi muodostaa erilaisia rautasulfidi-yhdisteitä, jotka likaannuttavat sekä pesureita että regeneraattoria. Jos likaisen kaasun pitoisuudet ovat todella suuria, on tällainen suodatusmenetelmä suositeltavaa, koska regeneroidun amii-

nin suodatinmenetelmät eivät kykene näitä kaikkia suodattamaan. Kokonaisvirtaa suodatettaessa täytyy huomioida koko virran kokonaistilavuus, kuten regeneroidun amiinivirrankohdallakin. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 181.)

Regeneroimatonta amiinia suodattaessa on muutamia päähuomioita, kuten regeneroidun amiinin suodattamisessakin. Jos amiini sisältää huomattavan määrän kiinteitä partikkeleita, on se hyvä suodattaa koko kierron osalta. Regeneroimatonta amiinia suodatettaessa on todella tärkeää, että suodatinjärjestelmä on sellainen, joka kestää amiinin sisältämät myrkyt ja epäpuhtaudet. On myös ensisijaisen tärkeää että suodatinlaitteisto ei sisällä mitään jäänteitä aineista, jotka voisivat aiheuttaa amiinin kuohuntaa. Regeneroimatonta amiinia suodatettaessa on huomioitava myös amiinin vaarallisuus verrattuna jo regeneroituun amiiniin. Asianmukaiset varusteet ja turvallisuus ovat todella vakavasti otettava asia, varsinkin suodattimia vaihdettaessa ja huollettaessa. Toisin kuin regeneroidun amiinin kanssa, regeneroimatonta amiinia suodatettaessa ei tule käyttää aktiivihiihisiuodattimia, koska niiden on todettu aiheuttavan vaahtoutuvuutta sekä niiden huollettavuus ja vaihdettavuus ovat todella suuri terveysriski. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 181–183.)

6 AMIININ HAITAT PROSESSISSA

Amiinin käytössä on myös omat haittapuolensa, joita laiminlyödessä voidaan aiheuttaa mittaviakin vahinkoja ja investointikuluja. Tässä luvussa käsitellään merkittävimpiä haittapuolia ja niiden prosessointeja. Tällaisia merkittäviä haittapuolia ovat esimerkiksi tuotteen huono laatu, amiiniyhdisteen kuohuminen, lisääntynyt amiinin hävikki, lämpöä kestävät ja muut haitalliset suolat ja yhdisteet, korroosio ja epäsäännölliset syöttövirrat. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 29 & 85.)

6.1 Huonolaatuinen tuote

Huonolaatuinen tuote eli huonosti puhdistunut kaasuseos, on yksi merkittävimmistä haittapuolista. Tuotteen huonoon laatuun vaikuttavia asioita on todella runsaasti, ja pesutulos voi olla monen eri ongelman summa. Joskus pesutulos voi olla pidemmän ongelman lopputulema, jolloin usein puhutaan isoista korjaustarpeista ja kustannuksista. Amiinijärjestelmän kokonaisvaltainen seuraaminen onkin ainoa vaihtoehto välttää tällaisilta suurilta ongelmilta. Välittömimmin pesutulokseen vaikuttavat amiinin ajoarvot, kuten lämpötilat ja vahvuudet. Pesukolonniin kunto ja puhtaus, amiinin regeneroinnin tehokkuus, haitallisten yhdisteiden muodostuminen, vuodot linjoissa ja poikkeavat ajoarvot huonontavat ja heikentävät pesutulosta. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 85–86.)

6.2 Amiinin vaahtoavuus

Amiinin vaahtoavuus on yksi tekijä tarkasteltaessa amiinin absorptiokykyä. Amiinin vaahtoavuus voidaan todeta laboratorio-olosuhteissa tai suoraan kenttäolosuhteissa. Oireita, jotka johtuvat vaahtoamisesta on monenlaisia, kuten esimerkiksi kaasun huonontunut pesutehokkuus, heiluvat nestepinnat pesureissa, huonosti regeneroitu amiini ja jatkuva amiinin lisäystarve. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 68 & 90.)

Amiinin vaahtoavuuteen vaikuttavat monet eri asiat, kuten runsas hiilivetyjen läsnäolo. Runsaaseen hiilivety määrään voi olla aiheuttajana esimerkiksi huono hiilivetyjen erottelu tulevasta, puhdistettavasta kaasusta. Myös amiinin ja kaasun lämpötilaerojen on oltava halutunlaiset, jotta vain rikkivedyt absorboituvat. Kaikki epäpuhtaudet amiinissa ja kaa-

suissa, kuten öljyt, lisäaineet ja hitsausjäämät aiheuttavat vaahtoutumista. Amiinin laimenoksessa käytetyn veden laatu, suodattimien laatu ja kiinteät partikkelit vaikuttavat myös osaltaan amiinin vaahtoavuuteen. Kiinteät partikkelit eivät itsessään aiheuta vaahtoutumista, mutta niiden olemassaolo ylläpitää jo olemassa olevaa vaahtoa. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 90–91.)

Amiinin vaahtoavuus on usein yksi sinnikkäimmistä ja kiusallisimmista ongelmista kaasujen puhdistuksessa. Jos vaahtoavuus on suurta ja pitkäaikaista, saatetaan olla jo pisteessä, jossa likaantuminen on niin pitkällä, että ainut hoitokeino on likaantuneiden linjojen perusteellinen puhdistaminen. Amiinivirtaan on mahdollista lisätä vaahtoavuudenes-toaineita, jotka ehkäisevät amiinin vaahtoavuutta. Näistä lisää luvussa 8. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 91–92.)

Amiiniin vaahtoavuus johtuu kaasukuplien ja amiinin vuorovaikutuksesta. Kaasussa on komponentteja, jotka ovat muun muassa pinta-aktiivisia aineita ja täten aiheuttavat nesteen vaahtoutumista. Vaahto on riippuvainen aineen pinta-aktiivisuudesta, puhdas amiini on polaarinen vesiliuos, jonka pintajännitys on suuri, ja täten sen taipumus vaahtoavuuteen on pieni. Puhtaalla amiinilla on myös alhainen viskositeetti ja kyky stabiloitua, kun vaahtoa on läsnä. Kuten aiemmin todettu, amiinin vaahtoavuus, amiinijärjestelmässä on yleensä seurausta kontaminaatiosta aineiden kanssa, joilla on kyky alentaa amiinin pintajännitystä sekä nostaa viskositeettiä. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 123.)

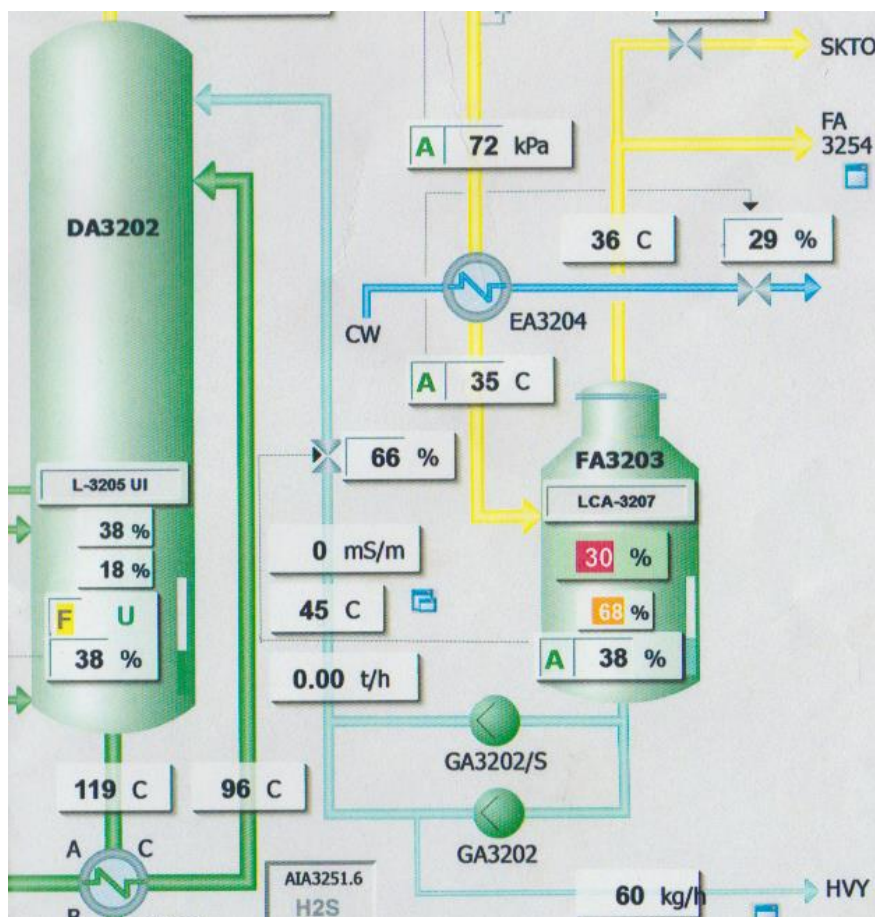
Öljynjalostuksessa on kolme päätekijää, jotka voivat aiheuttaa amiinin vaahtoavuutta: hiilivedyt, hapot ja kiintoaineet. Hiilivedyt, jotka ovat pääasiallisesti polaarittomia yhdisteitä, ovat pintajännitykseltään amiinia alhaisempia ja täten voivat kiertoon päästessään aiheuttaa vaahtoavuutta. Täten hiilivedyt ovatkin yleisin syy amiinin vaahtoavuudelle, koska puhdistettava polttokaasu sisältää rikkivedyn lisäksi paljon hiilivetyjä. Hapot ja erityisesti orgaaniset hapot aiheuttavat myös amiinin vaahtoavuutta. Orgaaniset hapot nostavat hiilivetyjen liukoisuutta amiiniin. Orgaaniset hapot myös heikentävät amiinin kykyä stabiloitua vaahtolta. Orgaaniset hapot lisäksi kasvattavat amiinin viskositeettiä, joka lisää jo olemassa olevan vaahton pysyvyyttä. Kolmas päätekijä amiinin vaahtoutumiselle on kiintoaineet ja erityisesti pienet mikropartikkelit, jotka usein ovat aktiivihiihi-suodattimesta irronneita hiilipartikkeleita sekä mahdollisia ruostejäämiä. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 123–124.)

6.3 Kuumuutta kestävät suolat

Kuumuutta kestäviä suoloja syntyy, kun amiini reagoi muidenkin happamien yhdisteiden kuin rikkivety ja hiilidioksidi kanssa. Normaalisti prosessissa syntyneet suolat saadaan hajotettua amiinin regeneroinnissa, jossa lämpötila on näiden hajotukseen tarpeeksi korkea. Muun muassa NaCl on kuumuutta kestävä suola. Rikastuessaan tarpeeksi, lämpöä kestävät suolat aiheuttavat laitteiston ja putkistojen kiihtyvää korroosiota ja eroosiota. Lisäksi tällaiset suolat saattavat edesauttaa amiinin vaahtoavuutta. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 241–242.)

6.4 Ammoniakki

Ammoniakki voi olla myös läsnä kaasunpuhdistusprosessissa. Ammoniakin läsnäolo tulee esiin vahvimmin regeneraattorin toiminnassa. Regeneroitaessa amiinia rikkivety ja ammoniakki muodostavat toistensa kanssa muun muassa ammoniumsuoloja, kuten ammoniumvetysulfidia NH_4HS . Monesti regeneraattorin huippu- ja pesupalautusvirta on toteutettu regeneraattorin ylimenosäiliön nesteellä (kuva 6). Tässä nesteessä on usein paljon ammoniumsuoloja.



Kuva 7. Regeneraattori, ylimenosäiliö ja huippu- ja pesupalautuslinja (Neste 2018c).

Ammoniumsuolat ovat erittäin korrodoivia ylimenolinjoille ja pumpuille. Korroosion lisäksi ammoniakki on ongelma jatkojalostuksessa ja etenkin rikin tuotannossa. Ammoniumsuolat vaativat korkeampaa lämpötilaa mitä regeneraattorilla yleensä pidetään, joten usein paljon ammoniumsuoloja sisältävä huippu- ja pesupalautus heikentää myös regeneroinnin tehokkuutta. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 253–255.)

6.5 Korroosio

Kuten luvun aiemmissa kappaleissa todettu on monilla yhdisteillä ja reaktioilla vaikutusta linjojen ja laitteistojen korroosioon. Korroosio onkin yksi merkittävimmistä huolenaiheista tarkasteltaessa amiinijärjestelmää. Järjestelmässä esiintyviä korroosion muotoja on todella paljon kuten esimerkiksi: halkeilevaa korroosiota, pistesyöpymää, raemaista korroosiota, huuhtelevaa korroosiota, jossa virta kuluttaa linjastoa, aiheuttaa rasisurmurtumia ja vetykorroosiota. (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 96–97.)

7 KOKEELLINEN OSUUS

Tässä kappaleessa käydään läpi opinnäytetyön kokeellista osuutta. Kokeellinen osuus haluttiin toteuttaa reaaliaikaisesti ja kenttäolosuhteissa, jolloin näytteiden analysointi suoritettiin Neste-laboratorion toimesta. Koko öljynjalostusprosessi huomioon ottaminen oli ensisijaisen tärkeää, jolloin voitiin varmistaa prosessin jatkuva toimiminen mutta myös työn mahdollistaminen.

Naantalissa suoritettu suuri Turn Around 2017 (TA2017) remontti muutti paljon jalostamon kaasuvirtoja ja laatuja. Muun muassa ennen tuotetut puhdas propaani ja butaani poistuivat kokonaan Naantalilaisesta tuotannosta, jolloin tilalle jäi näiden nestekaasuseos. Lisäksi lämpökatalyyttinen krakkaustorni TCC lopetettiin, joka vaikuttaa huomattavasti kaasujen määrään ja laatuun polttokaasupesureilla. Kaasujen laatu ei niinkään poikkeaa vanhasta mutta määrä on huomattavasti pienempi mitä TCC:n päällä ollessa.

Itse pesureiden arvoja ei näin pian remontin jälkeen ollut syytä lähteä tutkimaan ja optimoimaan, koska puhdistetut ja huolletut laitteet, tämän opinnäytetyön aikapuitteissa, toimivat hyvin ja kaasun laatu on halutuissa ja vaadituissa arvoissaan.

Tutkimuksen tavoitteena oli tutkia jalostamon ameenikierrossa olevia mahdollisia epäkohtia, joilla voi olla merkittäviäkin rahallisia haittavaikutuksia ja prosessia mahdollisesti pysäyttäviä vaikutuksia. Tutkimus koostui kolmen eri osa-alueen tutkimisesta, jotka ovat hyvin keskeisessä asemassa ameenikierrossa, mutta ovat teknikaltaan riittämättömiä. Kaksi osa-alueista piti sisällään laboratoriotutkimuksia ja prosessivirtojen muutoksia ja yksi osa-alue keskittyi puhtaasti teoriaan.

Teoriapuolella oli tarkoitus selvittää Naantalilaisesta jalostamon ameenivirran suodatusprosessi ja sen mahdollinen parantaminen ja siihen investoiminen. Toinen osa-alue oli regeneraattorin huipunpalautusnesteen tutkiminen ja sen vaikutus jatkoprosessiin ja laitteistoon. Kolmas osa-alue oli ameenin vaahtoavuuden tutkiminen ja sen vaikutukset prosessiin.

7.1 Amiinin vaahtoavuuden tutkiminen

Amiinin vaahtoavuutta tutkittiin niin kenttäolosuhteissa kuin laboratoriossakin. Amiinin vaahtoavuus on hyvin yksinkertainen toimenpide, jossa amiinia ravistetaan mahdollisimman tasaisesti ja annetaan tämän jälkeen tasoittua. Sekoituksen aikana syntynyt vaahto häviää ajan kuluessa. Mitä pidempi aika vaahton häviämiseen menee, sitä likaisempaa ja kontaminoituneempaa amiini on.

Vaahtoavuutta tutkittiin niin regeneroidusta kuin likaisestakin amiinista. Likaista amiinia ei tutkittu lainkaan laboratorio-olosuhteissa sen suuren rikkivety määrän vuoksi. Nesteen optimiraja amiinin vaahtoavuudelle on 8 sekuntia ja hälytysraja 13 sekuntia. Amiinin vaahtoavuus on havaittavissa myös pesureiden pintojen ja paineiden heittelynä. Vaahtoavuutta tutkittaessa tutkittiin myös amiiniliuoksen väriä, joka indikoi pesureissa ja putkistoissa tapahtunutta korroosiota. Tuloksista lisää luvussa 7.5.

7.2 Amiinin suodatusjärjestelmä Naantalin jalostamossa

Naantalin jalostamossa käytössä on regeneroidun amiinin sivuvirran mekaaninen suodatin. Suodattimen läpi virtaa noin 10 % koko jalostamon regeneroidusta amiinivirrasta. Suodattimilla on paine-eromittarit, jotka ilmaisevat suodattimelle tulevan ja suodattimelta lähtevän virran paineen. Paine-eron noustessa yli asetetun rajan, on suodatin vaihdettava uuteen. Suodattimia on kaksi samanlaista, joista toinen on aina käytössä ja toinen varalla kun käytössä oleva suodatin täytyy vaihtaa.

7.3 Regeneraattorin huipun- ja pesupalautusvirran analysointi

Huippu- ja pesupalautusvirrassa on remontissa asennettu johtokykyanalysaattori, joka mittaa virran sähkönjohtavuutta. Sähkönjohtavuus on karkeasti verrattavissa virrassa esiintyvien suolojen määrään. Erityisesti virrassa on NH_4HS -suoloja eli ammoniumvety sulfideja. Nämä suolat reagoidessaan regeneraattorin huipun rikkivetyjen kanssa muodostavat vahvasti korrodoivia yhdisteitä sekä mahdollisesti ammoniakkia. Virrasta on linja hapanvesiysikköön, jonne rikasta nestettä ajetaan niin paljon, että päästään haluttuihin arvoihin. Mitä enemmän rikasta nestettä hapanvesiysikköön ajetaan, sitä enemmän täytyy puhdasta vettä ottaa lisää amiinikiertoon, jolloin saadaan pidettyä yllä koko

kierron tasapainoa. Järjestelmään on mahdollista ottaa lisävettä muutamastakin eri paikasta. Optimaalisin lisävesilinja on suoraan flash-säiliöön, jolloin voidaan todeta myös lisättävän veden määrä. Toinen mahdollinen linja lisävedelle on regeneroidun amiiniin pumpun imulinjaan. Tässä linjassa ei ole virtausmittausta, jolloin lisävettä joudutaan ottamaan pintojen perusteella. Tämä ajotapa mahdollistaa liian suuren lisävesimäärän suhteessa pois ajettavaan, jolloin vaarana on amiinin laimentuminen ja mahdollisesti huonontunut pesutehokkuus. Toisaalta liian vähäinen lisävesi mahdollistaa amiinin väkevöitymisen, jolloin vaarana on putkistojen ja laitteiden herkempi altistuminen korroosiolle.

7.4 Tutkimuksen toteuttaminen

Tutkimus toteutettiin ohjaamon ja laboratorion yhteistyöllä. Myös laboratoriohenkilökunnan mielipiteet ja kokemukset otettiin vahvasti huomioon analyysijä tehtäessä. Tutkimus toteutettiin käynnissä olevassa jalostamossa, jolloin ajoarvojen muutokset olivat tarkkaan harkittuja ja muutosten vaihtelut vaativat aikaa ja kärsivällisyyttä. Laitteiden toimivuus ja mahdollisimman optimaalinen operointi oli myös otettava huomioon, mikä aiheutti haasteita operoitaessa ajoarvoja.

Suodatusprosessia tutkittiin vain teoreettisesti ja sen toimivuutta verrattiin teoriasta saataviin arvoihin ja menetelmiin. Suodatinta ei vaihdettu vaadittua useimmin, jolloin suodattimen vaihto osui kullekin vuorolle satunnaisesti, paine-eron niin vaatiessa.

Huippu- ja pesupalautusvirta sisältää paljon vaarallisia yhdisteitä, muun muassa rikkivetyä, joten näytteet virrasta otettiin aina suodatinnaamari päässä ja toisen operaattorin läsnä ollessa. Rikkivety on myrkyllinen ja elimistölle haitallinen kaasuyhdiste. Laboratoriohenkilökuntaa muistutettiin joka kerta näytteen vaarallisuudesta. Lisäksi näytteet otettiin vain omassa vuorossa, jolloin laboratoriohenkilökunta oli aina sama ja analyysit mahdollisimman toistettavia.

7.5 Kerätty aineisto ja tulokset

Taulukossa 1 on tiivistettynä kerätty aineisto ja sen tulokset. Taulukossa 1 on huippu- ja pesupalautusvirran näytteistä analysoidut johtokyvyt. Alin näyte 15.4.2018 on koeajoa aloitettaessa otettu näyte. Tällöin hapanvesiyksikölle ajettavan veden määrä oli noin 60

kg/h. Tämän jälkeen vesi määrää nostettiin 17.5.2018 noin 100 kg/h ja jälleen 18.4.2018 noin 130 kg/h. Hapanvesiyksikköön ajettavan veden määrää pyrittiin nostamaan mahdollisimman rauhallisesti, jotta jatkoprosessit pysyivät vakaana. Tämän jälkeen vesimäärää nostettiin noin 50 kg/h kerrallaan ja koeajon loppupuolella hapanvesiyksikköön ajettava vesimäärä olikin noin 450 kg/h. 7.5.2018 kaasuöljynrikinpoisto-yksikön (KARP) syötön laatu on muuttunut huomattavasti, joka onkin vaikuttanut johtokykyanalyyseihin. Tämän jälkeen vesimäärää nostettiin vielä kerran lähelle 500 kg/h, jolla voitiin todeta että KARP:n syötön laadun muutoksesta huolimatta johtokyky eli suolojen määrä palautusvirrassa on säädettävissä.

Taulukko 1. Tulostaulukko huippu- pesupalautusvirran analyyseistä.

Tunnus	Aika	Ominaisuus	Tulos	Yksikkö	Sp. Kohde	Nimike	Ty	Laiteohjelma
14407107	08.05.2018 20:00	JOHTOKYKY	1350	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14406217	07.05.2018 20:00	JOHTOKYKY	2580	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14405158	06.05.2018 17:00	JOHTOKYKY	318	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14404980	06.05.2018 09:00	JOHTOKYKY	273	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14404642	05.05.2018 16:00	JOHTOKYKY	288	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14404473	05.05.2018 12:00	JOHTOKYKY	362	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14399642	29.04.2018 05:00	JOHTOKYKY	3650	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14399359	28.04.2018 20:00	JOHTOKYKY	3920	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14398872	27.04.2018 22:00	JOHTOKYKY	3850	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14398034	26.04.2018 17:00	JOHTOKYKY	3970	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14397787	26.04.2018 12:00	JOHTOKYKY	4880	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	
14397137	25.04.2018 16:00	JOHTOKYKY	8790	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14392193	18.04.2018 21:00	JOHTOKYKY	8960	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14391315	17.04.2018 20:00	JOHTOKYKY	7960	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001
14389579	15.04.2018 15:00	JOHTOKYKY	14600	mS/m	RVTO	VESI NLI	NO	N.CO.060-001

Alla olevassa taulukossa on noin kuukauden ajalta analysoidut vaahtoavuudet regeneroidusta amiinista. Nykyisellään amiinin vaahtoavuus on 5-10 sekunnin luokkaa, joten amiinin alttius vaahtoamiselle on olemassa. Alla olevan taulukon aikaisten analyysien aikana ei jalostamolla ole ollut merkittäviä prosessihäiriöitä, joten vaahtoavuutta on havaittavissa ilman häiriöitäkin.

Taulukko 2. Aiemmin analysoituja amiinin vaahtolukuja.

23.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	15	s	RVTO	RTODEALAI
20.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	26	s	RVTO	RTODEALAI
16.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	20	s	RVTO	RTODEALAI
13.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	89	s	RVTO	RTODEALAI
09.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	69	s	RVTO	RTODEALAI
06.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	36	s	RVTO	RTODEALAI
02.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	71	s	RVTO	RTODEALAI
01.11.2017 06:00	VAAHTOLUKU	101	s	RVTO	RTODEALAI
30.10.2017 06:00	VAAHTOLUKU	82	s	RVTO	RTODEALAI
26.10.2017 06:00	VAAHTOLUKU	58	s	RVTO	RTODEALAI
23.10.2017 06:00	VAAHTOLUKU	64	s	RVTO	RTODEALAI
20.10.2017 12:00	VAAHTOLUKU	90	s	RVTO	RTODEALAI
19.10.2017 06:00	VAAHTOLUKU	101	s	RVTO	RTODEALAI

Alla kuvissa 8, 9, 10, 11 ja 12 on amiinin korroosion tutkimiseen laaditut värioppaat. Kuvassa 13 on Naantalin amiinikierron amiinista otettu kuva. Kuvasta voidaan huomata että kolmessa pullossa oikealla (likaisen amiinin näytteet), on havaittavissa hieman vihreää väriä, mikä indikoi lievää korroosiota. Regeneroidun amiinin näyte vasemmassa reu-
nassa, on kuvan 8 kaltaista ja täten ihan normaalia.



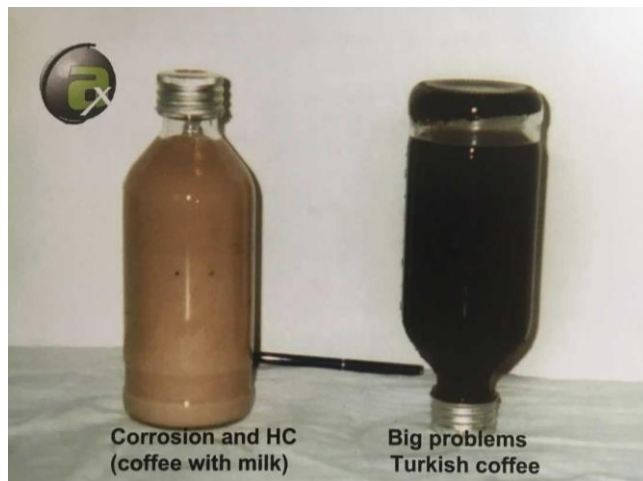
Kuva 8. Normaali amiiniliuoksen väri (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 70).



Kuva 9. Amiiniliuoksissa lievää korroosiota (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 71).



Kuva 10. Korrodoitunutta ja vaahtoavaa amiiniliuosta (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 72).



Kuva 11. Vahvaa korroosiota ja vakavia ongelmia (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 73).



Kuva 12. Amiiniliuoksessa hiilivetyjä (Sheilan, Spooner & van Hoorn 2013, 74).



Kuva 13. Naantalin jalostamon amiinikierrosta otettuja amiininäytteitä

8 TUTKIMUSTULOSTEN ANALYYSI JA PARANNUSEHDOTUKSET

Päällimmäiset ajatukset amiinijärjestelmästä on aika selkeät. Kaikissa osa-alueissa on parannettavaa, mutta vaahtoamisen ja suodatuksen osalta ongelmia on vielä mahdollista nähdä, koska remontin jälkeen osa-alueet toimivat vielä hyvin. Kaikki parannusehdotukset ja toimenpiteet, jotka luvussa käsitellään, ovat suurilta osin ennaltaehkäisevää toimintaa, jolloin välittömiä kustannuksia on vaikea arvioida, mutta laitteistojen ja linjastojen vähäisempi huolto ja uusimistarve, sekä niiden keskittäminen suurseisokkeihin, helpottavat huomattavasti kunnossapito kustannuksia, sekä ehkäisevät suunnittelemtomia prosessihäiriöitä. Lisäksi esimerkiksi pesurien pidempi toiminta-aika parantaa polttoaasuntuotantoa.

8.1 Suodatinjärjestelmä

Regeneroidun amiinin suodatusprosessia olisi tarpeen päivittää luvun 5.3.1 kaltaiseksi kolmivaiheiseksi kokonaisuudeksi. Naantalın nykyinen suodatin ajaa sille suunnitellun tehtävän, mutta on vain yksi osa optimaalista suodatusprosessia. Esimerkiksi häiriön sattuessa yksi suodatin on vajavainen kokonaisuus. Nykyisen suodattimen läpi kulkee noin 10 % regeneroidusta kokonaisvirrasta, joka onkin optimaalinen määrä, mutta suodatin on suunniteltu vain amiiniliuoksen kiinteisiin partikkeleihin. Aktiivihiihi- ja jälkisuodatin ovat esimerkiksi Porvoossa käytössä, josta voisikin ottaa mallia myös Naantalın suodatusprosessiin.

Naantalissa voitaisiin harkita myös kokonaisvirran suodattamista, joko likaisesta tai regeneroidusta amiinista. Nykyisellään amiinin joukossa olevien kiinteiden partikkeleiden on mahdollista päästä regeneraattorikolooniin, jolloin sen altistuminen muun muassa runsaalle rautasulfidipitoisuudelle, aiheuttaa regeneraattorin nopeampaa likaantumista.

Tällainen suodatin olisikin hyvä ratkaisu Naantalın jalostamolle, jolloin mahdolliset kiintoaineet saataisiin suodatettua amiinista jo ennen regeneraattoria. Regeneraattorin ja flash-säiliön välille olisikin mahdollista suunnitella ja rakentaa tällainen kokonaisvirtasuodatin. Kokonaisvirtasuodin olisi mahdollista rakentaa myös regeneroidulle amiinille, mutta Naantalın jalostamolla olisi tilan puolesta paremmin toteutettavissa suodatin juuri

regeneraattorin ja flash-säiliön välille. Tosin regeneroimaton amiini sisältää kaiken rikki-vedyn ja on täten huomattavasti vaarallisempi operoida kuin regeneroitu amiini. Lisäksi laitteiston materiaaalilta ja turvajärjestelmältä vaadittaisiin huomattavasti enemmän kuin regeneroitua amiinia suodatettaessa.

Naantaliin voisi koko amiinivirran tilavuuden osalta harkita kokonaisvirtasuodatinta, toisin kuin Porvoossa. Naantalin kokonaisvirran tilavuus on samaa luokkaa kuin Porvoon osavirta suodatus. Kokonaisvirtasuodatin on varmasti iso investointi ja kallis hanke, mutta verraten kustannuksia esimerkiksi koko jalostamon alasajoon olisi se harkittavissa. Pahimmassa tapauksessa esimerkiksi regeneraattorikolonne voi likaantua toimintakunnottomaksi, joka voi tarkoittaa koko jalostamon alasajoa. Tuotannonsuunnittelulta saadut viimeisimmät kustannusarviot mahdollisesta jalostamon alasajosta ovat jopa 100 000 USD/vrk, joten tällaisten riskien minimointi olisi mielestäni järkevää.

Hyvin suodatettu amiini edesauttaa amiinin kykyä puhdistaa kaasuja, mutta ennen kaikkea hyvällä suodattamisella edesautetaan linjastojen ja laitteistojen kunnossapitoa, kun korrodoivia ja muita prosessille haitallisia partikkeleita saadaan talteen. Lisäksi perusteellinen suodattaminen vähentää rautasulfidin pääsyä prosessiin, jolla on taipumus aiheuttaa niin amiinin vaahtoavuutta, korroosiota sekä muita prosessia haittaavia tekijöitä, kuten lämmönvaihtimien toimintahäiriöitä.

Lisäksi regeneroimattoman amiinin väri on hieman korroosion viittaavaa, jota voisi mahdollisesti ennaltaehkäistä regeneroimattoman amiinin kokonaissuodatuksella. Regeneroitu amiinin näytti värinpuolesta hyvältä, joten voidaan todeta, että regeneraattorissa ei tällä hetkellä ole havaittavissa vakavampaa korroosiota.

8.2 Vaahtoavuus

Tämän opinnäytetyön aikajanassa amiinin vaahtoavuus ei ole ongelma jalostamossa. Amiinin vaahtoavuus regeneroidusta amiinista on tällä hetkellä 5-8 sekunnin tasolla, joka on todella hyvä taso. Lähihistoriasta kuitenkin on selvästi huomattavissa, että myös vaahtoavuutta esiintyy jalostamossa. Naantalin jalostamossa, toisin kuin Porvoossa, ei ole minkäänlaista amiinin vaahtoamisenestojärjestelmää.

Amiinin mahdollista vaahtoavuutta voidaan ennaltaehkäistä esimerkiksi erilaisilla lisä/es-aineilla. Jalostamossa on paljon käytössä erilaisia lisä- ja apuainejärjestelmiä ja linjas-

toja. Tällainen järjestelmä olisi hyvä jatkuvaa prosessia edistävä investointi. Suurin ongelma amiinin vaahtoavuudella on juuri pesureilla ja regeneraattorissa. Apuaineen syöttö voi tapahtua niin likaisen kuin regeneroidunkin amiinin joukkoon. Pesureilla yleisimmin ja tehokkaaksikin järjestelmäksi on todettu apuaineen syöttö pesurille menevän regeneroidun amiinin joukkoon. Regeneraattorille mahdollisesti syötettävä apuaine taas voidaan syöttää regeneroimattoman amiinin joukkoon. Tällaisessa tapauksessa täytyisi kuitenkin ottaa huomioon huipunpalautusvirran prosessointi.

Erilaisia apuaineita on montaa eri tyyppiä, esimerkiksi silikonipohjaiset ja erilaiset alkoholipohjaiset apuaineet. Apuaineen laatu on harkittava tarkkaan perustuen myös mahdollisiin ongelmakohtiin. Apuaineen lisäyksessä on oleellista sen toiminta omana järjestelmänään. Investointi vaatisi uusia pumppuja ja linjastoja, koska apuaine olisi hyvä lisätä sellaisenaan mahdollisimman lähelle ongelmakohtia, jolloin sen ominaisuudet ehkäistä vaahtoavuutta pääsevät parhaiten oikeuksiinsa. Myös apuaineen annostelun tulisi olla maltillista ja pidempiaikaista. Normaalisti apuaineen jatkuva annostelu on 10–50 ppm päivässä, tosin annostelussa täytyy ottaa huomioon pesurin tai yleensäkin järjestelmän tilavuus. Myöskin liika-annostelua on vältettävä, koska sen on todettu edesauttavan vaahtoavuutta.

Optimiolosuhteissa, pyrkimys olisi että pesureita ei tarvitsisi pestä kuin noin viiden vuoden välein toteutettavassa koko jalostamo koskevassa suurseisokissa. Historiassa pesureita on kuitenkin jouduttu pesemään useammin, jolloin tällainen apuainejärjestelmä voisikin antaa pesureille jopa vuosia lisääaikaa. Välttämällä ennen aikaiset huoltotarpeet voidaan prosessi pitää käynnissä suunniteltuihin huoltoihin asti, jolloin vältetään turhat prosessihäiriöt sekä vältetään mahdolliset suurentuneet ympäristöpäästöt, jotka ovat mahdollisia, jos joudutaan käyttämään puhdistamatonta polttokaasua.

8.3 Regeneraattorin huippu- ja pesupalautus

Regeneraattorin huipun- ja pesupalautuslinjaan asennettu johtokykyanalysaattori ei ole toimiva ja näyttää koko ajan 0 mS/m, joten palautusvirran suolojen pitoisuudesta ei ollut työtä aloittaessa mitään tietoa. Ensimmäisen näytteen johtokyky oli noin 15000 mS/m, joka kertoo virran hurjasta suolojen määrästä. Palautusvirta sisältää paljon ammoniumvetysulfideja NH_4HS . Näistä suoloista on taipumus muodostua muun muassa ammoniakkaa NH_3 , joka on huono muun muassa rikkiyksikölle, ja se aiheuttaa vahvaa korroosiota

regeneraattorin ylimenojärjestelmälle. Porvoossa tällainen vahva korroosio on tapahtunut, joka aiheutti mittavat prosessihäiriöt ja kustannustappiot. Naantalissa tällainen vaurio aiheuttaisi todennäköisesti koko jalostamon alasajon, jolloin kustannukset olisivat todella merkittäviä.

Optimiarvo huipunpalautusvirran johtokyvyllä on noin 75 mS/m, joka vastaa noin 3 painoprosenttia ammoniumvetysulfideja. Tällä hetkellä ainoa tapa laskea johtokykyä on ajaa rikasta huipunpalautusnestettä hapanvesiysikköön. Kokeen alussa virrasta ajettiin hapanvesiysikköön noin 60 kg/h suoloista rikasta vettä. Hapanvesiysikköön ajettavaa virtaa nostettiin kerralla noin 50 kg/h, jotta muutokset eivät olleet liian suuria ja välttyttiin aiheuttamasta häiriötä muihin yksiköihin ja operointi oli paremmin hallittavissa. Ajettaessa hapanvesiysikköön rikasta vettä noin 450 kg/h johtokyky on saatu laskemaan alle 300 mS/m. Ongelmaksi on muodostunut lisäveden lisäys, jolle on prosessissa muutamakin eri linja.

Optimaalisin linja olisi lauhdelinja flash-säiliöön FA-3207, jossa on myös virtausmittaus lisättävälle vedelle. Poistettaessa vettä enemmän hapanvesiysikköön on vettä lisättävä amiinikiertoon myös lisää. Lisäveden määrä on tiedettävä, jotta vettä ei lisätä liikaa, joka taas aiheuttaa amiinin laimentumista. Linja suoraan likaisen amiinin keruusäiliöön on liian kuuma, jolloin linjassa on enemmän höyryä kuin lauhdetta, jolloin lisäys ei tätä kautta nykyisellään onnistu. Lisävesi otetaan nyt lauhdesäiliöstä FA-3253, suoraan regeneroidun amiinin joukkoon. Tässä linjassa ei ole virtausmittausta vedelle, jolloin lisävetä joudutaan lisäämään pintojen perusteella, joka mahdollistaa liiallisen lisäyksen ja amiinin turhan laimentumisen.

Optimiarvoihin ei tämän työn puitteissa päästy johtuen muun muassa kaasuöljynrikinpoisto-yksikön syöttölaadun vaihdosta juuri, kun 300 mS/m arvo oli saavutettu. Syötön määrä ja syötön rikkipitoisuus muuttuivat moninkertaisiksi, jolloin sähkönjohtokyky nousi huomattavasti, vaikka regeneraattorin ylimenosta pois ajettava rikas nestevirta pidettiin ennallaan. Tästä voimme päätellä kuitenkin sen, että riippuen syötön laadusta myös regeneraattorin huipunpalautusvirran laatu muuttuu, jolloin jokaiselle syöttölaadulle on omat optimaaliset ajoarvonsa.

9 LOPUKSI

Tässä opinnäytetyössä haastavinta oli ajoarvojen muutosten teko ja seuranta. Näytteiden vaarallisuuden vuoksi niin sanottujen turhien näytteiden kerääminen pyrittiin minimoimaan. Regeneraattorin huipunpalautusvirrasta ja sen operoinnista opittiin paljon ja sen ajoarvoista saatiin arvokasta tietoa, joka vaatiikin edelleen seuranta ja koeajoja. Optimiarvoon 75 mS/m ei päästy, mutta koeajoa jatkamalla taso on todennäköisesti saavutettavissa. Ajettaessa virtaa hapanvesiyksikköön täytyy jatkossa ottaa myös huomioon hapanvesiyksikön kapasiteetti ja suoloista rikkaan veden vaikutukset yksikön syöttöön. Kokonaisuudessaan koeajo onnistui hyvin ja virran ajoarvoista saatiin hyvää oppia ja tietoa.

Amiinin suodatusprosessi on teoreettisesti riittämätön, mutta toimii tällä hetkellä hyvin, johtuen vasta valmistuneesta remontista, jonka johdosta linjastot ja laitteet ovat vielä puhtaat. Näin ollen täyttä totuutta ei suodatuksen toimivuudesta voida saada vasta, kun pidemmän tarkastelun tuloksena. Nykyisen suodatuksen tutkiminen vaatii pitkän ajan seuranta ja analyysistä siitä, miten amiinin suodatusprosessia on kannattavaa päivittää. Lisäksi amiinista ja sen sisältämistä partikkeleista on mahdollista lähettää näytteitä ulkopuolisille toimijoille kuten esimerkiksi Sulphur Experts Inc:lle. Näin saataisiin tarkkaa tietoa amiiniliuoksen sisältämistä epäpuhtauksista, jolloin esimerkiksi sopivan aktiivihiihi- ja jälkisuodattimen investointia on mahdollista suunnitella.

Amiinin vaahtoamisen kannalta tilanne on hiukan samankaltainen kuin suodatinjärjestelmän kannalta. Tällä hetkellä vaahtoavuutta ei ole havaittavissa, johon suurin syy on vasta valmistunut remontti, jonka ansiosta pesurit ja linjastot ovat puhtaita. Kuten tuloksista tämän opinnäytetyön luvussa 7.5 käy ilmi, on vaahtoamista kuitenkin esiintynyt, joten sellaista havaittaessa olisi hyvä tehdä analyysistä vaahtoamisen aiheuttajista sekä mahdollisesti koeajaa eri estoaineita, jolloin voitaisiin arvioida käytännössä niiden toimivuus ja hyödyllisyys.

Amiinin vaahtoavuudesta on Naantalissakin tiedossa merkittäviä prosessihäiriöitä. Muun muassa polttokaasupesuri DA-3202 jouduttiin ohittamaan ja pesemään kesken prosessin, joka tarkoitti likaisen polttokaasun polttoa uuneilla. Myös KARP-yksikön korkeapainepesurilla, jossa amiini toimii pesunesteenä, vaahtoavuus pääsi todella pahaksi, joka

aiheutti nesteen pääsyn yksikön kompressoreiden imusäiliöön. Nesteen pääsy kompressoreille pysäyttää ne, joka aiheuttaa todennäköisesti koko yksikön alasajon, joten amiinin vaahtoamattomuus on todella tärkeää koko jalostamon toiminnan kannalta.

Opinnäytetyön tulosten perusteella epäkohtiin on jo tartuttu ja ongelmakohtia on aloitettu ratkomaan. Lisäselvityksiä, uusia koeajoja ja erilaisia testejä onkin tarpeen tehdä, kun esimerkiksi vaahtoavuutta ja ongelmia suodattimien kanssa ilmenee. Jalostusprosessi kohtaakin kokoajan uusia haasteita, joten vanhan tekniikan päivittäminen ja prosessihäiriöitä ennaltaehkäisevän toimenpiteiden kehittäminen parantaa jalostamon käytettävyyttä ja ennalta arvaamattomien kustannuksien ehkäisemistä.

LÄHTEET

AGA 2018. Kaasu. Luettavissa: http://www.aga.fi/fi/products_ren/propane/index.html. Luettu: 12.1.2018.

Ahvenlampi, J. 12.6.2018. Käyttöinsinööri. Neste Oyj. Haastattelu. Porvoo.

Chemical Engineering Site 2018. Luettavissa: <http://chemicalengineeringsite.in/heat-exchangers-chemical-industry/>. Luettu: 11.4.2018

Jokilaakso, A. 1987. Virtaustekniikan, lämmönsiirron ja aineensiirron perusteet. Otakustantamo. Hämeenlinna.

Kauppalehti 2017. Nesteen Naantalin jalostamon yksiköitä suljetaan - muuttuu yhtiön sisäiseksi alihankkijaksi. Luettavissa: <https://m.kauppalehti.fi/uutiset/nesteen-naantalin-jalostamon-yksikoita-suljetaan---muuttuu-yhtion-sisaiseksi-alihankkijaksi/nVyQ47Ed>. Luettu: 12.1.2018.

Kortelainen, K. Nesteen Naantalin jalostamon yksiköitä suljetaan - muuttuu yhtiön sisäiseksi alihankkijaksi. Luettavissa: <https://www.tekniikkatalous.fi/tekniikka/energia/nesteen-naantalin-jalostamon-yksikoita-suljetaan-muuttuu-yhtion-sisaiseksi-alihankkijaksi-6640743>. Luettu: 12.1.2018.

Manninen, H-M. 5.2.2018. Ympäristöinsinööri. Neste Oyj. Haastattelu. Naantali.

Moulijn, J. Makkee, & van Diepen, A. 2001. Chemical Process Technology. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, England.

Mortimer, C. 2000. Kemia. Opetushallitus. Jyväskylä.

Neste 2018a. Biopolttoaineteollisuuden laajin raaka-ainevalikoima. Luettavissa: https://ir-service.appspot.com/view/ahBzfmyLXNlcnZpY2UtaHJkchsLEg5GaWxlQXR0YWNobWVud-BiAgIDRvPXBwCww?language_no=1. Luettu: 11.1.2018.

Neste 2018b. Naantalin jalostamo. Luettavissa: https://ir-service.appspot.com/view/ahBzfmyLXNlcnZpY2UtaHJkchsLEg5GaWxlQXR0YWNobWVud-BiAgIC1v4m5Cgw?language_no=1. Luettu: 11.1.2018.

Neste 2018c. Prosessinäytöt.

Pihkala, J. 2013. Prosessitekniikka, prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. 1. painoksen muuttumaton lisäpainos. Opetushallitus. Helsinki.

Peda 2018. Typpiyhdisteet. Luettavissa: <https://peda.net/kemi/kemin-lyseon-lukio/oppiaineet2/kemia/k1ijek/arksto-ke-1/o1k22/eke122/liitteet/kuvat2/kuvat-lukuun-2/typpiyhdisteet/mdjt>. Luettu: 4.3.2018.

Riistama, K., Laitinen, J. & Vuori, M. 2005. Suomen kemianteollisuus. Chemas Oy. Helsinki.

Ruthven, D. 1997. Encyclopedia of Separation technology. John Wiley & Sons Inc. New York. the United States of America.

Sheilan, M., Spooner, B. & van Hoorn, E. 2013. Amine Treating and Sour Water Stripping. 9. painos. Amine Experts. Calgary, Canada.

Science Park 2016. Amine Sweetening Process Flow. Luettavissa: <https://park-science.blogspot.fi/2016/01/amine-sweetening-process-flow.html>. Luettu: 10.4.2018

Taipaleenmäki, M. 2016. Lausunto Neste Oyj:n öljynjalostamon toiminnan muuttamisesta jaympäristöluvan lupamääräysten tarkistamisesta. Luettavissa: <http://aleksis.naantali.fi/poytakirjat/kokous/20162600-5.PDF>. Luettu: 12.1.2018

Technology centre Mongstad 2018. Amine technology. Luettavissa: <http://www.tcmda.com/en/Technology/Amine-technology/>. Luettu: 11.4.2018.

Visual Encyclopedia of Chemical Engineering 2018. Strippers. Luettavissa: <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/SeparationsChemical/Strippers/Strippers.html>. Luettu: 11.4.2018.